

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-505237

(P2001-505237A)

(43) 公表日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	
A 6 1 F 5/441		A 6 1 F 5/441	
13/15		C 0 8 K 9/02	
13/49		A 6 1 L 2/16	Z
13/53		A 4 1 B 13/02	D
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-522232  
 (86) (22) 出願日 平成9年11月6日 (1997. 11. 6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年5月12日 (1999. 5. 12)  
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 7 / 0 1 9 9 0  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 2 0 9 1 5  
 (87) 国際公開日 平成10年5月22日 (1998. 5. 22)  
 (31) 優先権主張番号 9 6 / 1 3 8 1 3  
 (32) 優先日 平成8年11月13日 (1996. 11. 13)  
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 スサ・エス・アー  
 フランス国、エフー92800・ピュトー、ク  
 ール・ミシユレー、4 / 8  
 (72) 発明者 ガンセ, クリスチヤン  
 フランス国、エフー64140・ロン、リュ・  
 ドウ・ラ・デイグ、4  
 (72) 発明者 ニコラ, セルジユ  
 フランス国、エフー64140・ロン、リュ・  
 ドユ・ボスケ、1  
 (72) 発明者 トバン, イブ  
 フランス国、エフー75017・バリ、リュ・  
 デオダ・ドウ・セブラク、8  
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不快な臭気を発散しない衛生製品用超吸収性組成物

## (57) 【要約】

本発明は、例えばポリアクリル酸のような超吸収性ポリマーの粉末と、殺菌性をもつ金属カチオン、特に銀イオンによって交換されたゼオライト粉末とから成る超吸収性組成物に関する。このような組成物を混入した衛生製品は体液が浸透したときにも不快な臭気の放出または発散を生じない。

## 【特許請求の範囲】

1. 体液が浸透したときにも不快な臭気の放出または発散を生じない肌着、オムツまたは紙オムツの種類の衛生製品の製造に使用される超吸収性組成物であって、

100  $\mu\text{m}$ ～800  $\mu\text{m}$ の範囲の粒度をもつ超吸収性ポリマーの粉末と、

A g、C uまたはZ nのカチオンまたはこれらのカチオンの混合物から成るグループから選択された殺菌性カチオンによって交換された0.5  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ の範囲の粒度をもつゼオライトA (L T A) またはフォージャサイト (F A U) または双方の混合物の粉末とから成る組成物。

2. 殺菌性金属カチオンが銀であり、ゼオライト中の銀の割合が0.01重量%～10重量%、好ましくは0.05重量%～5重量%であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. 殺菌性金属カチオンが銅または亜鉛であり、ゼオライト中の前記金属の割合が0.1重量%～25重量%、好ましくは0.2重量%～15重量%であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. 交換されたゼオライト粉末の割合が超吸収性組成物の重量を基準として0.05重量%～10重量%、好ましくは0.1重量%～5重量%の範囲であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

5. 請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物を含む乳児、小児、成人または老人向けの男女兼用の紙オムツまたはオムツカバーのような衛生製品。

**【発明の詳細な説明】****不快な臭気を発散しない衛生製品用超吸収性組成物****発明の分野**

本発明は、超吸収性の親水性ポリマーに臭気防止性を与えるための金属イオン含有の殺菌性ゼオライトの使用に関する。

オムツカバーの液体吸収能力、特に尿の吸収能力を改善するためにオムツカバーの製造に超吸収性ポリマー（SAP）が使用されるようになっている。このような吸収性製品は尿を含浸したときに強烈な不快臭を発散する。臭気の1つであるアンモニア臭は、皮膚及び消化管に存在する細菌（*Proteus*、*Acinetobacter*など）のウレアーゼが尿を加水分解することによって生じる。

今日では、体液保護製品に超吸収性ポリマー（SAP）、特に親水性のアクリル酸ポリマー及びコポリマーを混入することによって、これらの製品の吸収能力が極めて顕著に増加した。同時に、このような製品の装用時間も延長された。これらの条件はいずれも、微生物及び酵素の活性を促進し、その結果として臭気の発生を促進する。このため、臭気の問題はいっそう差

し迫った問題であり、問題の速やかな解決が要望される。

**従来技術**

このような臭気を除去する目的で多くの企画が衛生全般の分野で種々の方法で検討されてきた。例えば、任意に脱臭剤、香料、などを併用した臭気またはアンモニアの吸収剤が広く使用されている（Scolt Paper Companyの米国特許第3,340,875号、Union Carbideの米国特許第4,795,482号及び第4,826,497号）。また、酸化剤（酸素添加水、二酸化塩素）、殺菌剤（特に、第四級アンモニウム）、抗生物質、錯形成剤、界面活性剤などの単独使用または併用も提案されている。これらの製品は概して、皮膚及び粘膜に刺激作用を与えるという問題がある。臭気またはアンモニアの吸収剤は、刺激作用の観点からは確かにより安全であるが、細菌の増殖を最初から抑制するのが必要であるにもかかわらず細菌が増殖し易いという懸念があ

る。

### 発明の開示

金属イオンによって交換されたゼオライトを超吸収性ポリマーに配合することによって、尿または生物液を含浸して細菌繁殖に好適な使用条件に維持されても、アンモニアの大量発生、

醜悪な臭気または単に不快な臭気の放出を生じない特性が超吸収性ポリマーに与えられること、また、この特性は超吸収性ポリマーを混入した衛生製品にも受け継がれることがここに知見された。

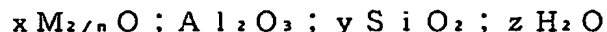
従って本発明は、水、塩類溶液及び体液に対して超吸収性であるポリマーと、超吸収性組成物を基準として0.05%~10%、好ましくは0.1%~5%の割合の殺菌性金属カチオンで交換されたゼオライトとから成り、不快な臭気を発散しない肌着、オムツ、紙オムツの種類の衛生製品を製造するために使用される超吸収性組成物に関する。

超吸収性ポリマーは“Absorbent Polymer Technology, Studies in Polymer Sciences 8, Elsevier 1990”, などの著作に記載されている超吸収剤の定義に対応する物質である。即ち、水性流体を固有重量の少なくとも20倍の割合で自然に吸収し得る乾燥材料である。本発明で使用された超吸収性ポリマーなる用語は、水溶性不飽和エチレン系モノマーが部分架橋を伴って重合することによって形成されたポリマーを意味しており、特にアクリル酸及びメタクリル酸並びにそれらのアルカ

リ金属塩のポリマーを意味している。これらのポリマーは溶液重合または逆惹濁重合によって得られる。これらのポリマーは水及び水性溶液の吸収能力と保持能力とが極めて大きい。これらのポリマーは現在、100 $\mu$ m~800 $\mu$ mの粒度をもつ粉末の形態で市場に広く出回っている。また多くの文献に記載されている。例えば、欧州特許公開EP-A-0312952 (The Dow Chem. Co.) 及び欧州特許公開EP-A-0441507 (Sumitomo S

eika Chem.) を参照し得る。

ゼオライトは微孔性の結晶質アルミノケイ酸塩であり、 $\text{SiO}_4^-$ と $\text{AlO}_4^-$ との混成四面体構造を有しており、酸化物の形態を表す式：



〔式中のMは原子価nのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオン、

xは1以下の数、

yは2～30の数、

zはゼオライトの水和状態を表す数〕によって示される。

それ自体が殺菌性をもつある種の金属カチオンによって交換

されたゼオライトの殺菌性は周知であり、このようなゼオライトは、特に日本で靴下、下着などの日用消費財を製造し得る殺菌性繊維の製造に使用されている (Kaneboの米国特許第4, 525, 410号及び第5, 064, 599号)。最近、Procter & Gamble社は、吸収剤を封入した有孔プラスチックフィルム中に銀で交換されたゼオライトを混入することによって体臭を抑制する吸収剤系を特許出願した (WO95/24173)。また、2枚の超吸収性ポリマーフィルムの間にこのようなゼオライトの層を挟み込むことも提案された (Dainippon Printing Co. の日本特許第63 156 540号)。その他にも、銀で交換されたゼオライトの水性分散液を織布層に混入した材料 (Mitsuiの日本特許第63 097, 159号)、または、衛生製品の吸収剤用成分中に分散させた細片に銀で交換されたゼオライトを含浸させた材料 (Procter & Gambleの欧州特許第0389015号) が特許出願されている。金属ゼオライトと遠赤外線放射セラミックとの極めて珍しい相乗作用 (OTAのJ063-21074) が教示されている以外には、超吸収性ポリマーと金属ゼオライトとを含有する組成物が既存の刊行

物に教示されたことはない。

本発明の超吸収性組成物は極めて容易に調製され得る。これらの組成物は体液を吸収したときにもアンモニアや不快な臭気を放出しない。組成物は、 $100\mu$

m $\sim$ 800 $\mu$ mの粒度をもつ超吸収性ポリマーの粉末と、好ましくは0.5 $\mu$ m $\sim$ 20 $\mu$ mの粒度をもつ金属カチオンで交換されたゼオライト粉末とを、組成物を基準として交換ゼオライト0.05重量% $\sim$ 10重量%、好ましくは0.1重量% $\sim$ 5重量%の割合で混合するだけで容易に得られる。

これらの交換ゼオライト自体は、天然ゼオライトまたは合成ゼオライトから公知の方法によって調製される。交換ゼオライトを製造するためには特に、ゼオライトA (LTA) またはフォージャサイト (faujasites) (FAU) またはそれらの混合物を使用する。ゼオライト粉末を攪拌下で水に懸濁させ、殺菌性をもつ金属イオン、特に $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ イオンの水溶液を添加する。金属の酸化物または水酸化物の析出を防止するためには、好ましくはpH7 $\sim$ 8で交換すべきゼオライト粉末を分散させることが奨励されている。ゼオライト内部に固着させる $Ag^+$ イオンの有効量は、ゼオライトを基準と

して0.01重量% $\sim$ 10重量%、好ましくは0.05重量% $\sim$ 5重量%の範囲である。 $Cu^{2+}$ イオンまたは $Zn^{2+}$ イオンの量は0.1重量% $\sim$ 25重量%、好ましくは0.2重量% $\sim$ 15重量%の範囲である。

本発明の超吸収性組成物は、従来技術の超吸収剤と同様に、水、生理食塩水溶液または体液に接触したときにゲル化し、形成されたゲルは実質的に等しい挙動を示す。従って、乳児、小児、成人または老人向けの男女兼用の紙オムツまたはオムツカバーのような衛生製品を製造するために常用の超吸収剤に代替して使用することができる。

$Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 及び $Zn^{2+}$ などの金属イオンで交換されたゼオライトは、一方ではこれらのイオンがゼオライト組織の内部に強力に結合するため、他方ではこれらのイオンが従来の皮膚消毒用組成物 (Flanmazinc (登録商標) 及びSicazine (登録商標) 1% ; 1%の銀含有スルファジアジン ( $Ag$  含量0.3%) : Dermocuisse (登録商標) ; 0.2%の硫酸銅と10%の酸化亜鉛) に広く使用されているため、無害であると考えるのが当然であり、本発明の組成物に対する禁忌条件は全く存在しない。従って、これらの組

成物を含有する乳児、小児、成人または老人向けの男女兼用の紙オムツまたはオムツカバーのような衛生製品も本発明の目的である。

防臭用製品の実際の効果を評価することは難しい。しかしながら、尿素をアンモニアに分解する細菌を阻害する物質という観点から本発明の製品の効果を評価する場合には、一方では細菌増殖を抑制、より好ましくは阻止する特性を評価し、他方ではオムツ及び他の衛生製品の製造に併用される種々の材料の存在下、特に超吸収性ポリマーの存在下のアンモニアの発生を評価するとよい。ここでは、これらの製品の効果を、単位体積あたりの微生物コロニーのカウント数(cfu/ml、コロニー形成単位)によって定量する。しかしながら更に、臭気阻害性であると推定される超吸収性組成物を混入した製品の使用条件を正當にシミュレートした条件下の嗅覚試験によって総合結果の成否を判定しなければならない。この試験では、標準化した接種条件下で紙オムツに尿を吸収させ、全体を適温に保温し、嗅覚パネリストによって悪臭の有無を総合評価する。このような試験は実施例で後述する。実施例は本発明の製品が期待以上の効果を生じたことを示す。これらの試験において、使用され

る超吸収性ポリマーは商品名AQUA-KEEP(登録商標)D(Elf At ochem S. A.)で市販されている部分中和ポリアクリル酸である。

#### 実施例

##### 実施例 1：銀で交換されたゼオライトの調製

無水物均等量として100gのゼオライトX(SILIPORITE(登録商標)G5, C E C A S. A.)を300cm<sup>3</sup>の水に懸濁させる。18cm<sup>3</sup>の2Nの硝酸を添加することによってpH10.5の懸濁液のpHを7に低下させる。懸濁液に50cm<sup>3</sup>の0.188モル濃度の硝酸銀溶液を添加する。次に、懸濁液を室温で3時間攪拌する。このようにして銀で交換されたゼオライトを100℃で2時間乾燥し、次いで0.08mmの翼列を備えたRETSCHタービンミルで微粉碎する。ゼオライトの粒度は0.5μm~20μmの範囲である。これらの交換条件下で、使用した銀のほぼ全量がゼオライト組織中に交換される。実際、母液及び洗浄液中には銀は微量しか検出されない。銀で交換されたゼ

オライトは1.0重量%の銀を含有している。

硝酸銀溶液のモル濃度をそれぞれ1/2及び1/5にして同

様の手順で処理することによって、0.5重量%及び0.2重量%の銀で交換されたゼオライトXを調製する。

## 実施例2：臭気及び細菌増殖の阻害効果

### 尿の収集

試験には、実際の採尿標本、または、適時に調製した以下の組成の合成尿を用いる。

合成尿の組成：

H<sub>2</sub>O 1リットルあたり：

尿素	25 g
NaCl	9 g
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5 g
MgSO <sub>4</sub>	0.6 g
ブドウ糖	5 g
Ca(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.7 g
酵母エキス	5 g。

### 接種物の調製

20mlの実際の尿または合成尿と、0.5gの尿素と、2gの汚れた綿毛（既にアンモニア臭を発散している）または選

択細菌株とから接種物を調製する。混合物を2日間保温し、保温中は収集した尿を4℃に維持する。

試験の時点で、接種物は強い臭気を有しており、これは増殖が進んでいる徴候である。単離した菌株の場合には、再現可能な播種処理を行うために、cfu/mlで表される細菌濃度を測定する。

### 標本の調製



被験物質毎に8個の気密ポリエチレン容器を準備する。約0.75gの超吸収剤を内部分散状態で含有し任意に被験防臭物質を添加した重量約3gのセルローズタンポン（綿毛）の6cm×7.5cmの四角形材料を各容器に配置する。

四角形材料の各々に、104cfu/mlの割合で接種物を接種した30mlの実際の尿または合成尿を注ぐ。容器を閉鎖し、恒温器で37℃で一夜保温する。

#### 臭気の評価

試験の時点で、容器を保温器から出し、無作為に審査員を選び、臭気を0～5までの段階で評価する。NH<sub>3</sub>臭のないものを0、アンモニア臭が極めて強いものを5とする。被験物質の各々について、得られた評点の平均を計算する。結果を以下の表1

にまとめる。

#### 細菌のカウント数

臭気の評価後、各種の標本の微生物をカウントする。このために、標本を70mlの無菌水で希釈し、milliporeチップでカウントする。結果をcfu/mlで表す。

#### 結果

常用の超吸収剤Aqua-Keep（登録商標）D（SAP）で対照を作製する。本発明の超吸収剤は種々の量及び濃度のAgを含むAqua-Keep D／ゼオライトX-Ag（SAP／X-Ag）組成物である。以下の表はパネリストの評価（評点0～5）及び細菌のカウント数（cfu/ml）を表す。

SAP	評点	カウント数
対照SAP	3.6	3,000
SAP+1%Ag含有1%X-Ag	3.5	0
SAP+1%Ag含有0.1%X-Ag	3.1	0
SAP+0.2%Ag含有1%X-Ag	2.5	200

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 97/01990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61L15/18 A61L15/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1990 cited in the application see page 5, line 52 - line 58 see page 6: claims	1-5
Y	DATABASE WPI Section Ch. Week 8832 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 88-222949 XP002035606 & JP 63 156 540 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 29 June 1988 cited in the application see abstract	1-5
--- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents: A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E* earlier document but published on or after the international filing date L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
4 February 1998		12/02/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Telex 31651 epo nl Fax: (+31-70) 240-2016		Authorized officer ESPINOSA, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 97/01990

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indicators, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 22501 A (PROCTER & GAMBLE) 13 October 1994 see claims	1-5
Y	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 see claims	1-5
A	WO 91 12029 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 see claims; examples	1-5
A	WO 95 26207 A (RICERCHE FATER P & G S P A CEN ; GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5 October 1995 see claims	1-5
A	DE 38 16 352 A (HARTMANN PAUL AG) 23 November 1989 see the whole document	1-5
A	EP 0 103 214 A (KANEBO LTD ; KANTO KAGAKU (JP)) 21 March 1984 see claims & US 4 525 410 A cited in the application	1
A	WO 95 24173 A (PROCTER & GAMBLE) 14 September 1995 cited in the application see claims; examples	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 97/01990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0389015 A	26-09-90	AU 620224 B	13-02-92
		AU 5146390 A	20-09-90
		CA 2011672 A	20-09-90
		CN 1046092 A	17-10-90
		JP 3202055 A	03-09-91
WO 9422501 A	13-10-94	US 5429628 A	04-07-95
		AU 6366394 A	24-10-94
		CA 2157464 A	13-10-94
		EP 0691856 A	17-01-96
		JP 8508424 T	10-09-96
WO 9112031 A	22-08-91	AU 7259791 A	03-09-91
		CN 1054903 A	02-10-91
WO 9112029 A	22-08-91	AT 142509 T	15-09-96
		AU 657676 B	23-03-95
		AU 7249991 A	03-09-91
		CA 2071962 A	13-08-91
		CA 2071962 C	20-09-94
		CN 1054901 A	02-10-91
		DE 69122086 D	17-10-96
		DE 69122086 T	06-02-97
		EP 0515477 A	02-12-92
		ES 2091917 T	16-11-96
		JP 5503647 T	17-06-93
		NZ 237071 A	25-02-94
WO 9526207 A	05-10-95	IT T0940227 A	25-09-95
		AU 2214495 A	17-10-95
		CA 2186218 A	05-10-95
		EP 0751791 A	08-01-97
DE 3816352 A	23-11-89	NONE	
EP 0103214 A	21-03-84	JP 1390178 C	23-07-87
		JP 59037956 A	01-03-84
		JP 61022977 B	03-06-86
		CA 1225584 A	18-08-87

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 97/01990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0103214 A		DE 3378673 A	19-01-89
		US 4525410 A	25-06-85
WO 9524173 A	14-09-95	AU 1932195 A	25-09-95
		EP 0749295 A	27-12-96
		JP 9509870 T	07-10-97

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 K 9/02		A 4 1 B 13/02	N
// A 6 1 L 2/16			
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S D, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, L K, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU		